

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

NOT AVAILABLE COPY

(11) Publication number: 06166987 A

(43) Date of publication of application: 14 . 06 . 94

(51) Int. Cl

D21H 17/67  
C01B 33/20  
C09C 1/30

(21) Application number: 04320604

(22) Date of filing: 30 . 11 . 92

(71) Applicant: NIPPON CHEM IND CO LTD NIPPON PAPER IND CO LTD

(72) Inventor: HARAFUJI SHIRO  
OSAKI TETSUYA  
KOBAYASHI KATSUHIRO  
KANO ISAO

(54) SILICIC ACID HYDRATE FILLER FOR  
PAPER-MAKING, ITS PRODUCTION AND PAPER  
FILLED THEREWITH

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a hydrated silicic acid filler which can give excellent opacity not accompanied with increased friction coefficient of paper, to provide the production process therefor and to produce the paper containing the filler.

CONSTITUTION: This silicic acid filler for paper-making

is composed of fine particles of amorphous silicic acid hydrate as a product in neutralization of aqueous sodium silicate solution containing fine particles of amorphous metal compounds. The filler can be produced by the process characterized by substituting an aqueous solution of an acidic metal sulfate, a precursor of the hardly soluble metal oxide hydrate for a part of the sulfuric acid added by dividing in portions in the wet process for the filler from sodium silicate to carry out the reaction.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-166987

(43)公開日 平成6年(1994)6月14日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

D 21 H 17/67

C 01 B 39/20

C 09 C 1/30

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

P A P

8218-4 J

D 21 H 3/ 78

審査請求 未請求 請求項の数 6(全 6 頁)

|          |                  |   |
|----------|------------------|---|
| (21)出願番号 | 特願平4-320604      | (71)出願人 000230583<br>日本化学工業株式会社<br>東京都江東区亀戸9丁目15番1号 |
| (22)出願日  | 平成4年(1992)11月30日 | (71)出願人 000183484<br>日本製紙株式会社<br>東京都北区王子1丁目4番1号     |
|          |                  | (72)発明者 原藤 史郎<br>東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化<br>学工業株式会社内   |
|          |                  | (72)発明者 大崎 哲也<br>東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化<br>学工業株式会社内   |
|          |                  | (74)代理人 弁理士 曽我 道照 (外6名)<br>最終頁に続く                   |

(54)【発明の名称】 製紙用水和ケイ酸系填料及びその製造方法及びこの填料を内添した紙

## (57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、紙の摩擦係数を増加することなく、不透明度の優れた製紙用水和ケイ酸系填料及びその製造方法及びこの填料を内添した紙を提供することにある。

【構成】 本発明にかかる製紙用水和ケイ酸系填料は、ケイ酸ソーダ水溶液の中和反応により得られる微細な不定形水和ケイ酸において、微細な不定形金属化合物を含有してなることを特徴とする。また、本発明にかかる填料は、ケイ酸ソーダ水溶液に硫酸を分割する湿式法に基づく製紙用ケイ酸填料の製造方法において、硫酸の一部を難溶性水和金属酸化物の前駆体である酸性金属硫酸塩水溶液に代替して、これを反応させることを特徴として製造することができる。更に、本発明は、上記填料を内添することを特徴とする紙を提供するものである。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ケイ酸ソーダ水溶液の中和反応により得られる微細な不定形水和ケイ酸において、微細な不定形金属化合物を含有してなることを特徴とする製紙用水和ケイ酸系填料。

【請求項2】微細な不定形金属化合物はマグネシウム化合物である請求項1記載の製紙用水和ケイ酸系填料。

【請求項3】微細な不定形金属化合物の含有量が酸化物換算で1~20重量%である請求項1または2記載の製紙用水和ケイ酸系填料。

【請求項4】ケイ酸ソーダ水溶液に硫酸を分割する湿式法に基づく製紙用ケイ酸填料の製造方法において、硫酸の一部を難溶性水和金属酸化物の前駆体である酸性金属硫酸塩水溶液に代替して、これを反応させることを特徴とする製紙用水和ケイ酸系填料の製造方法。

【請求項5】酸性金属硫酸塩水溶液は硫酸マグネシウム水溶液である請求項4記載の製紙用水和ケイ酸系填料の製造方法。

【請求項6】請求項1ないし3のいずれか1項に記載の製紙用水和ケイ酸系填料を内添することを特徴とする紙。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、不透明度に優れた製紙用水和ケイ酸系填料及びその製造方法及びこの填料を内添した紙に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、省資源、省エネルギーの要求を背景に、紙の軽量化が進行している。紙が軽量、薄口になると、紙の強度が低下する傾向になる他、紙の不透明度、印刷不透明度が低下し、所謂裏抜けを引き起こしやすい。裏抜けは印刷した絵柄や文字が裏面から透けて見える現象で、裏抜けが目立つと読みづらい。裏抜けは、白紙の不透明度の低下による透き通し(ショースルー)と、印刷インキのヒビクルが紙の厚さ方向に浸透することにより不透明度が低下する浸み通し(ストライクスルー)が相互に関与して生ずる現象である。

【0003】この裏抜けを防止するために、無機及び有機系の各種填料を紙に添加することが一般に行われており、現在では比較的安価で代表的な裏抜け防止填料として、特定粒子状態の水和ケイ酸が知られている(特開昭52-74620号公報、特開昭58-502004号公報)。また、かかる製紙用ケイ酸の製造方法としては、例えば特開昭47-16705号公報、特開昭47-16706号公報、特開昭60-65713号公報、特開昭61-141767号公報が知られている。

【0004】更に、製紙用ケイ酸填料を使用するに当たり、例えば非イオン性重合体と併用するもの(特開昭58-60098号公報、特開昭62-15391号公報)、特殊なケイ酸を用いるもの(特開昭58-98494号公報)、コロイドケイ酸とカチオン化処理両性グーガムの混合物として使

2

用するもの(特開昭58-502064号公報)、CaF<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>と併用するもの(特開昭60-209099号公報)、尿素樹脂等を併用するもの(特開昭61-4756号公報、特開昭61-245399号公報)、ゼオライトまたはアルミノシリケートを併用するもの(特開昭61-70098号公報、特開昭61-97499号公報)、石灰マットを併用するもの(特開昭61-179398号公報)、硫酸カルシウム及びケイ酸カルシウムと併用するもの(特開昭63-99397号公報)等が挙げられる。

【0005】ケイ酸以外の製紙用無機填料としては、例えばケイ酸マグネシウム(特開昭52-77204号公報)、ゼオライト(特開昭55-90417号公報)、ケイ酸カルシウム(特開昭58-91898号公報、特開昭59-43197号公報)、粘土鉱物とアルカリ土類金属水酸化物との反応生成物(特開昭60-200821号公報)、ケイ酸アルミニウムまたはアルミニウム変成ケイ酸(特開昭61-502338号公報)、粘土鉱物のコアに非晶質シリカ膜を形成したもの(特開平1-77699号公報)など多数が提案されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記の通り、軽量紙で利用されている無機系の裏抜け防止用の填料では、水和ケイ酸が最も実用に供されているが、微細な粒子であるため、抄紙工程において紙中の歩留りが悪いこと、裏抜け防止効果をより向上させるために水和ケイ酸の内添量を増大すると、紙の摩擦係数が増大して、印刷機上で紙の走行性が悪化するなどの欠点も露見する。

【0007】従って、その使用に当たっては、上記の通り他の薬剤や填料との併用や表面改質がなされてはいるが、いずれも本質的改善ではなく、例えば、尿素樹脂粉末との併用は紙の摩擦係数の低減には優れているけれどもケイ酸単独添加よりも著しいコストアップになるなどの問題がある。

【0008】本発明者らは、上記の問題点に鑑み、経済的にも十分実施可能な範囲で、ケイ酸填料の改善を鋭意研究したところ、ケイ酸に特定の微細な金属水和酸化物を存在させると、優れた製紙用填料になることを発見し、本発明を完成させた。

【0009】即ち、本発明の目的は、紙の摩擦係数を増加することなく、不透明度の優れた製紙用水和ケイ酸系填料及びその製造方法及びこの填料を内添した紙を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の製紙用水和ケイ酸系填料は、ケイ酸ソーダ水溶液の中和反応により得られる微細な不定形水和ケイ酸において、微細な不定形金属化合物を好ましくは1~20重量%含有してなることを構成上の特徴とする。

【0011】また、本発明が提供しようとする製紙用水和ケイ酸填料の製造方法は、ケイ酸ソーダ水溶液に硫酸を分割する湿式法に基づく製紙用ケイ酸填料の製造方法

において、硫酸の一部を難溶性水和酸化物の前駆体である酸性金属硫酸塩水溶液に代替して、これを反応させることを構成上の特徴とする。

【0012】更に、本発明にかかる紙は、上記製紙用水和ケイ酸系填料を内添することを特徴とする。

【0013】上記したように、本発明にかかる製紙用水和ケイ酸系填料は、微細な不定形金属化合物を含有している微細な不定形水和ケイ酸が主剤として構成されたものである。

【0014】ここに、微細な不定形金属化合物というのは、後記する製造法から分かるように、ケイ酸ソーダ水溶液と酸性の可溶性金属塩との反応生成物であって、多くの場合、金属ケイ酸塩の微細粒子であるが、一部、加水分解生成物である水和金属酸化物を含んだものであってもよい。このような金属化合物としては、例えば、マグネシウム、ジルコニウムまたはチタニウムから選ばれた1種または2種の金属化合物が挙げられるが、マグネシウムが最も実用的で好ましい。

【0015】金属化合物の含有量は全重量当たり、金属酸化物換算で好ましくは1～20重量%、更に好ましくは1～15重量%の範囲にあり、ケイ酸は $\text{SiO}_2$ として8.5～9.9重量%の範囲にある。この理由は、後述するように紙用填料としての改良特性は金属化合物の含有量が1重量%未満では不充分であり、多いほど好ましいけれども20重量%を越えることは経済的ではないことによる。

【0016】本発明にかかる製紙用水和ケイ酸系填料は、X線回折分析では、明確ないかなる回折線特性も認められることから不定形であり、また、電子顕微鏡観察によっても、主剤たる水和ケイ酸と金属化合物との識別はできない微細な不定形の均一凝集体となっている。

【0017】本発明にかかる製紙用水和ケイ酸系填料は、多くの場合、後記の製造法により得られるスラリーを洗浄して乾燥することなく製紙工程へ使用することができるが、必要に応じ、これを乾燥した粉末を使用にしてスラリー化して使用することができる。しかし、この場合には、コロイドミル、ホモジナイザーの如き強力剪断分散処理により再アグロメレーションを施し、更に必要に応じて湿式分級等を施した後に使用することが望ましい。

【0018】なお、上記乾燥粉末において、金属化合物の含有量が多くなるに従って、吸油量及び白色度は減少するが、そのスラリーを用いた填料内添紙にあっては、特に不透明度が漸増して裏抜け防止に好ましい機能を有し、白色度は逆に向上する。

【0019】使用する原料ケイ酸ソーダ水溶液は $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ のモル比が2～4の範囲のもので、特にJ-I\*



また、金属硫酸塩を硫酸マグネシウムとする場合には、※※(2)式で示される主反応が生じ、



\* $\text{S} 3$ 号ケイ酸ソーダが好適であり、これを水で希釈して $\text{SiO}_2$ として5～15重量%、特に5～10重量%の範囲にある濃度のものである。他方、原料硫酸としては、特に濃度限定はないが、生産性の点から、本発明では濃硫酸であってもよい。更に、本発明の特徴である硫酸の一部代替として使用する原料金属硫酸塩としては、硫酸マグネシウム、硫酸ジルコニウム、硫酸チタニウム、オキシ硫酸ジルコニウム、オキシ硫酸チタニウム等の水溶液をいい、濃度は上記理由と同様濃い方が好ましい。かかる金属硫酸塩の使用量は金属酸化物として上記した範囲となるような量に原料硫酸と混合して使用する。

【0020】本発明はケイ酸ソーダ水溶液に金属硫酸塩含有の混合液を反応系の温度70°C以上、好ましくは80～95°Cにおいて反応させることが必要で、この場合、該混合液は後記反応式(1)及び(2)の反応に必要な化学量論量を少なくとも2回に分けて断続的に添加する。

【0021】ケイ酸ソーダ水溶液の中和により水和ケイ酸を製造する場合、このような酸の分割添加方式は公知(例えば特公昭51-25235号公報や特開昭62-252312号公報参照)であり、本発明でも操作上かつ製品品質上、同様に必要で、特に濃硫酸を用いる場合には重要である。例えば、第1回目の上記混合液の添加量は化学量論量の20～50%、特に30～45%が好適であり、第2回目で実質的に反応させ、更に、第3回目では残量を反応系のpH調整としてpHが5前後になるまで添加して反応を終了させる。なお、反応系は強力剪断作用が働くようポンプ循環させておくことが望ましく、また、各回の混合液添加終了後は、例えば1～2時間程度の所望の熟成時間を設けて添加間隔をおくことが必要である。

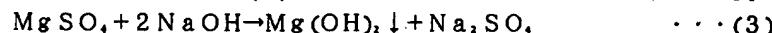
【0022】反応終了後は、常法により母液を分離し、必要であればこの母液を硫酸ソーダとして回収し、他方、過剰ケーキは洗浄後のスラリーを所望の濃度に調整して、製紙用水和ケイ酸塩系填料として製品と/orでき、必要に応じて粉体として製品化してもよい。なお、上記で得られたスラリーを必要であれば、湿式粉碎あるいは湿式分級して粘度調整後、製品スラリーとすることもできる。

【0023】

【作用】本発明にかかる製紙用水和ケイ酸系填料の製造法は、原理的には、ケイ酸ソーダ水溶液と硫酸との中和による湿式法水和ケイ酸の製造法と同様であるが、本発明では、硫酸に替わり金属硫酸塩含有硫酸を用いることを特徴とするものである。この場合、(1)式で示される主反応が生じ、

5

また、反応系がアルカリであるところから、(3)式の加\* \* 水分解が生じることも考えられる。



【0024】従って、本発明にかかる製紙用水和ケイ酸系填料は、水和ケイ酸を主剤として、ケイ酸マグネシウムや水酸化マグネシウム等のごとき不溶性の金属化合物が同時に共沈して微細な不定形粒子の混合物と考えられるものである。かかる混合物は従来の水和ケイ酸である製紙用填料に較べて、特に紙の不透明度を向上させて裏抜け防止に効果があり、改善されたものとなっている。

【0025】

【実施例】以下に本発明を具体的に説明するため、実施例及び比較例を挙げて説明する。

※

|              | 第1回目 | 第2回目 | 第3回目 |
|--------------|------|------|------|
| 添加量(全量に対する%) | 40   | 40   | 40   |
| 添加時間(分)      | 8    | 15   | 30   |
| 熟成時間(分)      | 120  | 30   | 30   |

【0027】反応終了後、反応系のpHを5.5に調整した後、熟成して次いで濾過分散化し、水洗後、水に再分散して9重量%スラリーとして製品を得た。

【0028】実施例2

実施例1において、濃硫酸と硫酸マグネシウム結晶( $\text{Mg SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ )との混合溶液33.4重量部(濃硫酸11.4重量部、硫酸マグネシウム9重量部、水13重量部)を用いた以外は実施例1と同じ操作と条件で分割添加と熟成により反応させて9重量%のスラリーを得た。

【0029】実施例3

実施例1において、濃硫酸と硫酸マグネシウム結晶( $\text{Mg SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ )との混合溶液51.7重量部(濃硫酸7.7重量部、硫酸マグネシウム17.9重量部、水25.9重量部)を用いた以外は実施例1と同じ操作と条件で分割添加と熟成により反応させて9重量%のスラリーを得た。

【0030】実施例4

実施例1において、濃硫酸と硫酸マグネシウム結晶( $\text{Mg SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ )との混合溶液88重量部(濃硫酸0.5重量部、硫酸マグネシウム35.8重量部、水51.7重量部)を用いた以外は実施例1と同じ操作と条件で分

6

※実施例1

攪拌機及び循環ポンプ付きの反応容器に、JIS3号ケイ酸ソーダ100重量部及び水300重量部を仕込み、激しく攪拌しながら、反応系を終始温度85~90°Cに保つ。次いで、濃硫酸(9.8重量%)14.3重量部、硫酸マグネシウム結晶( $\text{Mg SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ )1.8重量部及び水2.6重量部の混合溶液(18.7重量部)を表1に示す要領で添加及び熟成しながら反応を行った。

【0026】

【表1】

- |              | 第1回目 | 第2回目 | 第3回目 |
|--------------|------|------|------|
| 添加量(全量に対する%) | 40   | 40   | 40   |
| 添加時間(分)      | 8    | 15   | 30   |
| 熟成時間(分)      | 120  | 30   | 30   |
- 割添加と熟成により反応させて9重量%のスラリーを得た。
- 【0031】実施例5
- 20 実施例1において、JIS3号ケイ酸ソーダの替わりにJIS2号ケイ酸ソーダ( $\text{SiO}_2 = 28.3\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O} = 11.7\%$ )100重量部を用い、濃硫酸と硫酸マグネシウム結晶( $\text{Mg SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ )との混合溶液113重量部(濃硫酸0.1重量部、硫酸マグネシウム46.2重量部、水66.7重量部)を用いた以外は実施例1と同じ操作と条件で分割添加と熟成により反応させて9重量%のスラリーを得た。

【0032】比較例1

- 実施例1において、濃硫酸と硫酸マグネシウムとの混合溶液の替わりに全量濃硫酸15重量部を実施例1と同じ操作と条件で分割添加と熟成により反応させて9重量%のスラリーを得た。なお、上記で得られた各スラリーを洗浄及び濾過した後、温度110°Cで12時間乾燥及び粉碎した後、20°Cで65%RHで調湿して得られた白色粉末の性状を調べたところ表2の結果が得られた。

【0033】

【表2】

表 2

|                          | 実施例1       | 実施例2  | 実施例3  | 実施例4  | 実施例5  | 比較例1 |
|--------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|------|
| SiO <sub>2</sub> (%)     | 92         | 87    | 83    | 76    | 72.5  | 93   |
| MgO (%)                  | 0.83       | 4.2   | 7.8   | 14.6  | 19.5  | 0    |
| MgO/SiO <sub>2</sub> 重量比 | 0.009      | 0.048 | 0.095 | 0.192 | 0.269 | 0    |
| 吸油量 mg/g                 | 250        | 210   | 160   | 110   | 95    | 270  |
| 白色度 (%)                  | 97.5       | 97.5  | 96.5  | 96.0  | 95.5  | 98.0 |
| X線回析                     | 不定形        | 左同    | 左同    | 左同    | 左同    | 左同   |
| SEM                      | 微粒子<br>集合体 | 左同    | 左同    | 左同    | 左同    | 左同   |

1) 吸油量測定法; J I S K 5 1 0 1

2) 白色度測定法; J I S 規格 (P 8 1 2 3)

## 【0034】抄造例

熊谷理機工業(株)製の配向性抄紙機により、抄紙原料としてNBKP : LBKP : TMP : GP = 10 : 10 : 50 : 30 の混合比率のバルブスラリーを用い、填料として実施例1~5及び比較例1で調製した填料スラリーを用い、坪量40 g/m<sup>2</sup>、紙中灰分2%となるように抄造して、プレスにより脱水後、シリンダードライヤー

にて乾燥した。なお、填料スラリー無添加で抄造したもの20のをブランクとした。20°C、65%RHの雰囲気中で調湿後、不透明度、白色度、印刷不透明度、動摩擦係数を測定した。これらの測定結果を表3に示す。

【0035】

【表3】

表 3

| 添加塗料<br>スラリー | 実施例1  | 実施例2  | 実施例3  | 実施例4  | 実施例5  | 比較例1 | ブランク |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| 白紙不透明度(%)    | 83.5  | 84.2  | 84.9  | 85.2  | 86.0  | 83.3 | 79.8 |
| 印刷不透明度(%)    | 80.9  | 80.4  | 81.1  | 80.5  | 80.1  | 80.5 | 70.0 |
| 白色度 (%)      | 52.7  | 53.1  | 53.4  | 53.8  | 54.1  | 52.5 | 50.8 |
| 動摩擦係数        | 0.681 | 0.672 | 0.656 | 0.654 | 0.653 | 0.68 | 0.61 |

白紙不透明度測定法：J I S 規格 (P 8138)

印刷不透明度測定法：キーレスオフセット用新聞インキ(ザインクテック(株))

N-オフ輪墨LM-SH)を用いて片面印刷を施した。

前記墨に24時間放置後、マクベス反射濃度計により印刷した裏面の反射率を測定して次式より印刷不透明度を求めた。

$$\text{印刷不透明度} = \frac{\text{印刷後の裏面反射率}}{\text{未印刷の裏面反射率}} \times 100 (\%)$$

白色度測定法 ; J I S 規格 (P 8123)

動摩擦係数測定法 ; J. T A P P I 紙パルプ試験法 NO. 30 m-74

## 【0036】

【発明の効果】本発明にかかる製紙用水和ケイ酸系塗料は、従来のケイ酸系塗料に較べて紙の不透明度及び白色度を向上させるのみならず、紙の摩擦係数を低下せしめ、その程度は金属化合物の含有量に比例して良好とな\*

\*る。また、本発明によれば、従来の水和ケイ酸と同様な製造方式を採用して実質的に変えることなく、工業的に有利に、改良された製紙用水和ケイ酸系塗料を製造することができる。

## フロントページの続き

(72)発明者 小林 克宏

東京都北区王子5丁目21番1号 十條製紙  
株式会社中央研究所内

(72)発明者 鹿野 熱

東京都北区王子5丁目21番1号 十條製紙  
株式会社中央研究所内